

Aleš UGOVŠEK\*, Matjaž PAVLIČ\*\*,  
Marko PETRIČ\*\*\*, Milan ŠERNEK\*\*\*

UDK 630\*829.1:543.422.3-74

# VPLIV TEMPERATURE IN ČASA UTRJEVANJA NA POVRŠINSKE IN KEMIJSKE LASTNOSTI PREMAZA IZ UTEKOČINJENEGA LESA

Influence of temperature and curing time on surface and chemical properties of a coating made of liquefied wood

**Izvilleček:** Utekočinjen les je material, ki je bil v dosedanjih raziskavah na področju premazov za les uporabljen predvsem v kombinacijah z različnimi izocianati. Zaradi sposobnosti utrjevanja pri visokih temperaturah lahko utekočinjen les potencialno uporabimo kot samostojno komponento v premazu. V raziskavi je bil utekočinjen les uporabljen kot premaz za les brez dodanih reagentov. Proučen je bil vpliv temperature in časa utrjevanja na površinske in kemijske lastnosti utrjenih filmov. Ugotovljen je bil negativen vpliv previsokih in prenizkih temperatur ter predolgi in prekratki časov utrjevanja na površinske in kemijske lastnosti utrjenih filmov, poleg tega pa smo opazili, da je najverjetneje prišlo do karbonizacije filmov, utrjenih pri temperaturah 150 °C in 160 °C ter času utrjevanja 60 minut.

**Ključne besede:** čas utrjevanja, FT-IR spektroskopija, premaz, temperatura, utekočinjen les, utrjevanje

**Abstract:** Liquefied wood is a material that has been in the field of wood coatings in previous studies mainly used in combinations with various isocyanates. Due to its ability of curing at elevated temperatures, liquefied wood has a potential to be used as an independent component for a wood coating. In this study, liquefied wood was used as a coating material without any additional reagents. Influence of curing temperature and time on chemical and surface properties was studied. Negative influence of too high and too low curing temperatures on surface properties was determined, as well as negative influence of too short and too long curing times. It was also noticed that at curing temperatures of 150 °C and 160 °C and curing time of 60 minutes, carbonization of films most likely occurred.

**Keywords:** curing time, FT-IR spectroscopy, coating, temperature, liquefied wood, curing

## 1. UVOD

Utekočinjen les (UL) v zadnjih dveh desetletjih predstavlja osnovo mnogih aplikativnih raziskav, ki posegajo na področja uporabe UL za lepljenje lesa (Kobayashi in sod.,

2001; Kunaver in sod., 2010; Ugovšek in sod., 2010), ogljikova vlakna (Ma in Zhao, 2010), pene (Yao in sod., 1995; Alma in Shiraishi, 1998), polimerne kompozite (Doh in sod., 2005) in ne nazadnje premaze (Kurimoto in sod., 2001; Budija in sod., 2009a). Izdelava premazov na osnovi UL je bila večinoma usmerjena v sintezo z izocianati, o katerih poleg naštetih avtorjev poročajo še Wei in sodelavci (2004), UL pa se je v omenjenih primerih izkazal kot uporaben sorenagent.

Zaradi slabe vodoodpornosti in slabših mehanskih lastnosti produktov, izdelanih z uporabo UL kot samostoj-

\* univ. dipl. inž., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: ales.ugovsek@bf.uni-lj.si;

\*\* dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana

\*\*\* prof. dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana

ne komponente, se v literaturi redko najdejo objave na to temo. O sposobnosti samozamreženja UL so poročali Budija in sodelavci (2009b), medtem ko so Šernek in sodelavci (2010) UL uporabili kot samostojno komponento za lepljenje lesa. V slednjem primeru se je UL z uporabljnim utekočinjevalnim reagentom – glicerolom, izkazal kot neprimeren. Ugovšek in sodelavci (2011) so glicerol nadomestili z etilen glikolom ter z dodatnim postopkom po končanem utekočinjanju odstranili velik del reagenta ter s tem pridobili UL z nizkim deležem topila. Takšen UL je omogočil učinkovitejše lepljenje lesa in zagotavljal zlepljene spoje, ki so v suhih pogojih obdržali svojo trdnost.

Poleg reagenta ima pomembno vlogo pri zamreženju tudi vrsta katalizatorja. Med procesom utekočinjanja namreč prihaja do degradacije osnovnih komponent lesa (celuloza, hemiceluloze in lignin), pri čemer lignin razpade na manjše fragmente, ki so v nadaljevanju reakcije podvrženi t. i. rekondenzaciji. V primeru uporabe žveplove kisline kot katalizatorja pri utekočinjanju pride do kondenzacije med ogljikom na  $\alpha$ -mestu in ogljikom aromatskih obročev lignina, pri tem pa se tvorijo difenilmetanske strukture (Yamada in Ono, 1999). Kobayashi in sodelavci (2004) so v svoji raziskavi predpostavili, da med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina nastopi reakcija nukleofilne substitucije celuloze in fenoksidnega iona. O pomembnem vplivu vrednosti pH lesa na lepljenje z UL sta poročala tudi Ugovšek in Šernek (2011).

Namen raziskave je bil uporabiti UL kot samostojno komponento v premazu za les in proučiti vpliv temperature ter časa utrjevanja na površinske in kemijske lastnosti utrjenih filmov.

## 2. MATERIALI IN METODE

### 2.1. UTEKOČINJANJE LESA

Za utekočinjanje lesa smo uporabili manjše frakcije topolove (*Populus nigra* L.) žagovine, ki smo jo pred tem posušili v laboratorijskem sušilniku (103 °C, 24 h). Utekočinjanje lesa je potekalo v 1000 mL steklenem reaktorju, in sicer 120 min pri 180 °C. Kot reagent za utekočinjanje smo uporabili etilen glikol (EG) (p. a., Sigma-Aldrich, Nemčija) in kot katalizator 97 % žveplove(VI) kisline (ŽK) (p. a., Sigma-Aldrich, Nemčija). Masno razmerje med topolovino in EG je bilo 1:3, dodatek ŽK pa je znašal 3 % glede na maso EG. Po končanem utekočinjanju smo UL razredčili z zmesjo 1,4-dioksana in vode (masno razmerje 4:1) ter ga s pomočjo podtlaka prefiltrirali prek filtrirnih papirjev (Sartorius filter disks, Grade 388). V nadaljevanju smo z rotavaporjem (Büchi rotavapor R-210) in vakuumsko črpalko (Vacuubrand, PC 3003 VARIO) pri 55 °C ter prilagojenem višanju podtlaka od 100 kPa do 1 kPa odstranili 1,4-dio-

ksan ter vodo. Po odstranitvi 1,4-dioksana in vode smo pri 120 °C in podtlaku 1 kPa odstranili večji del EG. Maso UL smo med odparevanjem EG spremljali gravimetrično. Tak utekočinjen les, s končnim masnim razmerjem med topolovino in EG 1:1, smo uporabili za nadaljnje raziskave.

### 2.2. NANOS IN UTRJEVANJE PREMAZOV

UL smo s pomočjo ročnega slojnika nanесли na iverno ploščo, oblepljeno z bukovim furnirjem. Debelina reže med nanosom je bila optimirana na podlagi preliminarnih testov in je znašala 480  $\mu$ m. Utrjevanje premazov je potekalo v sušilniku pri temperaturah ( $T$ ) 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C in 160 °C ter časih ( $t$ ) utrjevanja 15 min, 30 min in 60 min. Zaradi nezadostne utrjenosti so bili iz nadaljnje obravnave izločeni sistemi, utrjeni pri 120 °C in 130 °C (15 min in 30 min) ter 140 °C (15 min).

### 2.3. DOLOČANJE POVRŠINSKIH LASTNOSTI PREMAZOV

Določanje sijaja (SIST EN ISO 2813:1999): Sijaj smo določili z merilcem sijaja X-Rite AcuGloss TRI. Na vsakem vzorcu smo na naključnih mestih pri kotu vpadne svetlobe 60° izvedli po 18 meritev v vzdolžni smeri glede na potek lesnih vlaken.

Določanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720:2009): Za preizkus smo izbrali naslednje tekočine in čase izpostavitve: voda 1 h; alkohol (48 %) 1 h; aceton 2 min. Površine smo po 20 h od konca izpostavitve ocenili z ocenami od 1 do 5 (preglednica 1).

Določanje odpornosti površine proti razenju (SIST EN ISO 1518:2001): Razenje smo izvedli s tako imenovanim vzmetnim svinčnikom, v katerem je igla s konico poloblaste oblike premera 1 mm. Razili smo v dolžini približno 70 mm in prečno na potek vlaken. Hitrost razenja je bila med 30 mm/s in 40 mm/s. Obremenitev na konico smo stopnjevali vse do tedaj, ko se je film premaza poškodoval ali pa je bila širina plastične deformacije (sledí razenja z iglo) večja od 0,5 mm.

Določanje odpornosti površine proti udarcu (SIST ISO 4211-4:1995): Utež z maso 500 g smo spuščali na jekleno kroglico premera 14 mm, ki je nalegala na površino vzorca. Pri tem smo uporabili različne višine spusta, in sicer 10 mm, 25 mm, 50 mm in 100 mm. Z vsake višine smo izvedli po 6 udarcev na različnih mestih. Po udarcih smo poškodbe ocenili z ocenami od 1 do 5 (preglednica 1).

Določanje oprijema premaza metoda odtrgovanja pečatov (SIST EN ISO 4624: 2004): Na vsak vzorec smo na površino nalepili 8 pečatov premera 2 cm. Po utrditvi lepila (24 h) smo film okoli pečata zarezali vse do podlage in tako razmejili obravnavano površino pečata od preostale. Tako

**Preglednica 1. Ocenjevanje poškodb, nastalih pri določanju odpornosti površine proti hladnim tekočinam in udarcu**

Ocena	Opis poškodbe
	a) Določanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720:2009) b) Določanje odpornosti površine proti udarcu (SIST ISO 4211-4:1995)
5	Ni nobenih sprememb
4	a) Majhna sprememba v sijaju ali barvi, vidna le v soju odbite svetlobe ali nekaj izoliranih manj poškodovanih mest b) Razpok v filmu laka ni, na mestu udara zasledimo le deformacijo v obliki udrtine, ki je vidna v soju odbite svetlobe
3	a) Manjša poškodba, vidna iz več zornih kotov, npr. vidno celotno mesto izpostavitve filtrirnega tampona ali čaše b) Na površini se pojavijo manjše razpoke (ponavadi ena ali dve), ki so lahko krožne ali polkrožne oblike
2	a) Večja poškodba, struktura površine večinoma nespremenjena b) Pojavi se večje število razpok, ki so omejene znotraj deformacije oz. udrtine
1	a) Večja poškodba s spremenjeno strukturo površine ali popolnoma ali delno odstranjen površinski sloj ali pa se filtrirni papir lepi na površino b) Znotraj in zunaj deformacije oz. udrtine se pojavi večje število razpok ali/in prihaja do luščenja filma laka

pripravljene pečate smo nato s trgalno napravo Defelsko PosiTest AT Adhesion Tester odtrgali od podlage in določili napetost, ki je bila za to potrebna. Poleg vrednosti oprijema v MPa smo zabeležili še vrsto loma.

## 2.4. FT-IR SPEKTROSKOPIJA

FT-IR spektroskopija je bila uporabljena za ugotavljanje kemijskih razlik med premazi, utrjenimi pri različnih pogojih. Za analizo je bil uporabljen FT-IR spektrometer Spectrum One (Perkin-Elmer Instruments). Za vsako meritev je bilo opravljenih po 32 meritev. Spektri so bili posneti v ATR tehniki s spektralno resolucijo 4 cm<sup>-1</sup>.

## 3. REZULTATI

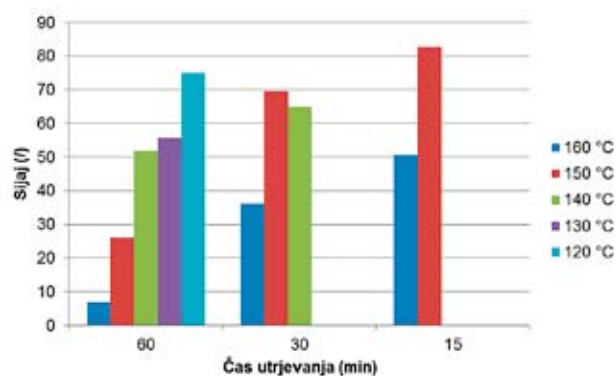
### 3.1. VPLIV TEMPERATURE IN ČASA UTRJEVANJA NA POVRŠINSKE LASTNOSTI PREMAZOV

V okviru ugotavljanja površinskih lastnosti premazov je bil proučevan vpliv  $T$  in  $t$  utrjevanja na sijaj površine, odpornost površine proti udarcu, hladnim tekočinam in razenju ter vpliv na oprijem premaza.

Sijaj površine je bil v precejšnji meri odvisen tako od  $T$  kot tudi od  $t$  utrjevanja (slika 1). Z višanjem  $T$  je sijaj postajal manj intenziven, prav tako se je intenziteta sijaja manjšala s podaljševanjem  $t$  utrjevanja. S povečevanjem obeh parametrov se je v utrjenem filmu nižala količina topila, ki je sestavni del UL. Kot je bilo ugotovljeno, UL v primarni

fazi utrjuje z oddajanjem vode in EG, čemur sledi kemijska reakcija pri višjih  $T$  (Ugovšek in Šernek, 2012). Pri višjih  $T$  in daljših  $t$  utrjevanja se je film povsem izsušil, kar se je odrazilo na zmanjšanju sijaja. Pri 60 min utrjevanju (150 °C in 160 °C) je bilo na določenih delih na površini filma mogoče opaziti nastanek sivih madežev.

Odvisnost lastnosti površine od  $T$  in  $t$  utrjevanja se je izkazala tudi v primeru odpornosti površine proti udarcu (preglednica 2). Do razpok v filmu je prihajalo predvsem v primeru površin, utrjenih pri višji  $T$  in daljših  $t$ , površine pa so se v teh primerih izkazale kot krhke. Pri nižjih  $T$  oz. krajših  $t$  utrjevanja je bilo mogoče opaziti sicer širše premere



**Slika 1. Vpliv temperature in časa utrjevanja UL na sijaj površine**

**Preglednica 2. Vpliv temperature in časa utrjevanja UL na odpornost površine proti udarcu**

Višina (mm)	Sistem (T/t)									
	120/60	130/60	140/60	140/30	150/60	150/30	150/15	160/60	160/30	160/15
10	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
25	4,0	4,0	3,7	4,0	3,7	4,0	4,0	4,0	3,5	4,0
50	4,0	4,0	3,5	4,0	3,0	3,7	4,0	3,0	3,2	4,0
100	4,0	3,8	3,2	3,7	3,2	3,5	4,0	3,0	3,0	4,0

udrtin, a zaradi večje prožnosti film ni razpokal.

Kljub nekoliko večji krhkosti nekaterih sistemov lahko zaključimo, da je odpornost proti udarcu vseh sistemov enaka ali celo boljša od odpornosti proti udarcu površinskih sistemov pohištva slovenskih proizvajalcev, ki so jo leta 2003 ugotovili Pavlič in sodelavci.

Premazi, utrjeni pri daljših  $t$  utrjevanja so izkazali zadovoljivo odpornost proti hladnim tekočinam (preglednica 3). Opaziti je mogoče, da so bile nižje  $T$  (120 °C) nezadostne za doseganje učinkovite odpornosti površin proti hladnim tekočinam, slednje pa je še bolj izrazito pri krajših  $t$  utrjevanja (15 min). To povezujemo z nezadostno utrjenostjo premazov, ki se je odražala v mehkejših in ponekod lepljivih filmih.

Odpornost površine proti tekočini z oceno 4 se v praksi šteje za še sprejemljivo. Iz rezultatov lahko tako vidimo, da ima večina sistemov (razen sistemov 150/15 in 160/15) zelo dobro odpornost proti acetonu, kar je primerljivo z odpornostjo proti acetonu kvalitetnih UV utrjujočih pre-

mazov (Pavlič in sod., 2003). Le dva sistema (140/60 in 160/30) pa sta odporna tudi proti vodi in alkoholu. Podobna slaba odpornost proti vodi in alkoholu je bila ugotovljena tudi pri poliuretanskem premazu iz utekočinjenega lesa (Budija in sod., 2009a).

Nezadostna ali prekomerna utrjenost filmov iz UL je bila zelo očitna pri preizkusu odpornosti površine proti razenju (preglednica 4). Vsi sistemi so bili neodporni proti razenju, saj so se poškodbe pojavile že pri sili 1 N. Kljub temu pa je posebno pozornost potrebno posvetiti naravi poškodb, saj nakazujejo na različne mehansko-fizikalne lastnosti filma. Višje  $T$  (150 °C in 160 °C) ter krajši  $t$  (15 min) utrjevanja so onemogočili enotno utrjenost po debelini filma, saj je bila površina filma utrjena, medtem ko je ostala notranjost slabše utrjena in mehkejša. Slednje priča o nezmožnosti oddajanja topila med utrjevanjem, ki je ostalo ujeto v notranjosti filma, medtem ko je površina že utrdila. Pri daljših  $t$  utrjevanja (60 min) je film sicer utrdil, vendar je pri razenju hitro razpokal. Nizka  $T$  (120 °C) se je kljub dolgemu  $t$  utrjevanja izkazala za nezadostno, saj je bil film lepljiv in se je ob razenju raztrgal. Ker smo pri preizkusu odpornosti površin proti razenju pri sistemih 150/15 in 160/15 ugotovili, da notranjost filma ni povsem utrjena, kasneje na teh površinah nismo določali oprijema filma na podlago, saj bi bilo to nesmiselno.

**Preglednica 3. Vpliv temperature in časa utrjevanja UL na odpornost površine proti hladnim tekočinam**

Obremenitev	Sistem (T / t)									
	120/60	130/60	140/60	140/30	150/60	150/30	150/15	160/60	160/30	160/15
Voda, 1h	2	3	4	4	2/3	3/4	1	4	4	1
Aceton, 2 min	4	5	5	4	5	4	3	4	5	2
Alkohol, 1h	3	3	4	3/4	4	2	1	3	4	2

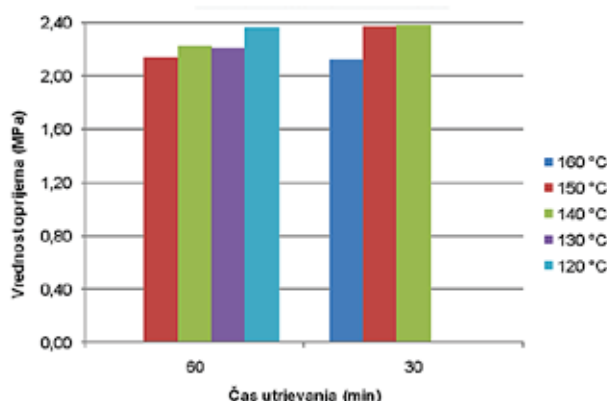
**Preglednica 4. Vpliv temperature in časa utrjevanja UL na odpornost površine proti razenju**

Sistem (T/t)	Rezultat (N)	Opomba
120/60	1	Film se pri razenju raztrga samo na površini, ki je nekoliko bolj lepljiva.
130/60	1	Pri razenju se pojavijo razpoke na površini filma, ki ne sežejo do podlage.
140/60	1	Pri razenju se pojavijo razpoke na površini filma, ki ne sežejo do podlage.
140/30	1	Pri razenju se pojavijo razpoke na površini filma, ki ne sežejo do podlage.
150/60	1	Film je trd in krhek in se pri razenju mehansko poškoduje (razpoka).
150/30	1	Film se pri razenju trga (površina filma je nekoliko bolj lepljiva)
150/15	1	Film se pri razenju raztrga po celotni debelini (suha, zaskorjena površina filma; notranjost mehkejša)
160/60	1	Film je trd in krhek in se pri razenju mehansko poškoduje (razpoka).
160/30	1	Film je trd in krhek in se pri razenju mehansko poškoduje (razpoka).
160/15	1	Film se pri razenju raztrga po celotni debelini (suha, zaskorjena površina filma; notranjost mehkejša)

Preizkušanje oprijema premazov je izkazalo zanimiv fenomen, o katerem sta na področju lepljenja lesa z UL poročala že Ugovšek in Šernek (2011). UL zaradi svoje visoke reaktivnosti in nizke vrednosti pH pri visokih  $T$  reagira s površino lesa, s katero je v stiku. Pri tem pride do degradacije površine v območju penetracije UL, kar se pri lepljenju z UL odraža v visokih deležih loma po lesu, kljub sorazmerno nizkim doseženim strižnim trdnostim. Do podobnega efekta je prišlo tudi v primeru premazov iz UL.

Vrednosti oprijema, izražene v MPa (slika 2), v večini primerov prikazujejo trdnost sloja pod furnirjem. Med utrjevanjem premazov je namreč prišlo do





**Slika 2. Vpliv temperature in časa utrjevanja UL na oprijem premaza**

penetracije UL prek furnirja in do porušitve strukture lesa le-tega. Degradacijo površine lesa v območju penetracije UL med lepljenjem so z mikroskopskimi analizami dokazali tudi Ugovšek in sodelavci (2012). Posledično je tako prišlo do kohezijskega loma pod furnirjem, ki je bil izrazitejši predvsem pri višjih  $T$  utrjevanja, kar nakazuje na višjo intenziteto in globino degradacije furnirja. Pri nižjih  $T$  in krajših  $t$  utrjevanja sta bila poleg kohezijskega loma prisotna še adhezijski lom ter kombinacija kohezijskega in adhezijskega loma (slika 3). Pomembno je omeniti, da je tudi v primeru adhezijskega loma prišlo do degradacije površine furnirja, vendar pa je bilo pri lomu opaziti le poškodovana vlakna furnirja. Manj intenzivna in manjša globina degradacije se je odrazila tudi na vrednostih oprijema, saj so se le-te nižale tako z višanjem  $T$  kot daljšanjem  $t$  utrjevanja.

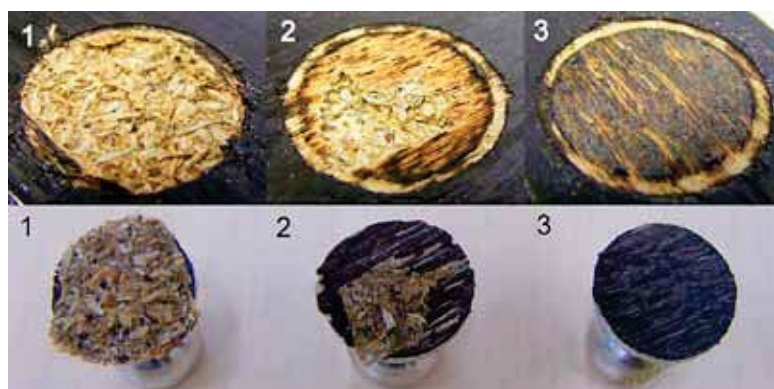
Na podlagi mehanskih preizkusov lastnosti površin, premazanih z UL, lahko ugotovimo, da tako  $T$  kot  $t$  utrjevanja bistveno vplivata na lastnosti površin. Utrjevanje pri nižjih  $T$  (120 °C) in najkrajših časih (15 min) se je izkazalo kot nezadostno za doseganje primerne utrjenosti, med-

tem ko ima utrjevanje pri višjih  $T$  (160 °C) in najdaljših  $t$  (60 min) za posledico prekomerno utrjenost, nastanek grobe površine zaradi prekomerne intenzitete odparevanja hlapnih komponent in pojav sivih madežev. Posledica krajših  $t$  utrjevanja (15 min) in visokih  $T$  (150 °C in 160 °C) je bila neutrjena notranjost filma. Optimalna izbrana  $T$  in  $t$  utrjevanja med primerjanimi kombinacijami bi bila 140 °C in 30 min, zaradi poteka utrjevanja UL pa bi bil priporočljiv režim utrjevanje s postopnim višanjem  $T$  od začetne 120 °C do končne 150 °C.

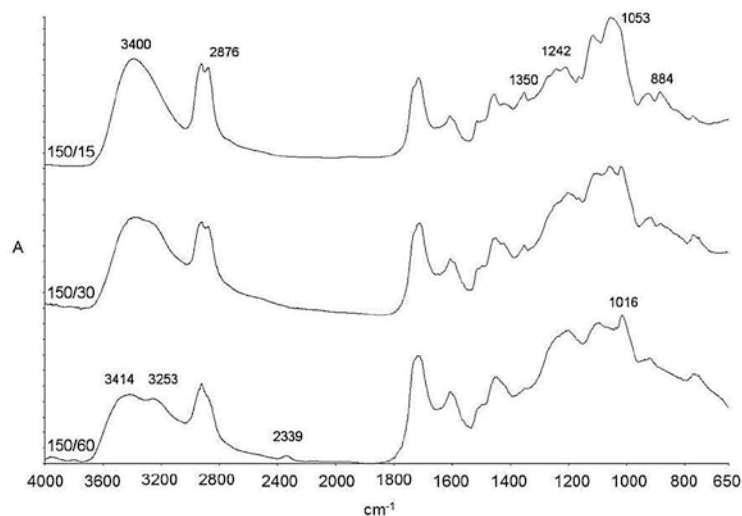
### 3.2. VPLIV TEMPERATURE IN ČASA UTRJEVANJA UL NA KEMIJSKE LASTNOSTI PREMAZA

Kemijske lastnosti premaza iz UL so bile okarakterizirane na podlagi FT-IR nihajnih spektrov. Odvisnost utrjenih premazov od  $t$  utrjevanja pri 150 °C je prikazana na sliki 4.  $T$  utrjevanja 150 °C je bila izbrana zaradi obsega celotnega časovnega področja utrjevanja (15 min, 30 min in 60 min), izbrani spektri pa se niso bistveno razlikovali od spektrov pri  $T$  160 °C. Najopaznejše razlike, ki so posledica podaljševanja  $t$  utrjevanja, je opaziti pri naslednjih valovnih številih: padec intenzitete traku pri 3400  $\text{cm}^{-1}$ , ki ga pripisujemo raztezanju -OH skupin celuloze in lignina (Vázquez in sod., 1997; Pandey in Pitman, 2003; Schwanninger in sod., 2004); izostanek traku pri 2876  $\text{cm}^{-1}$  (valenčno nihanje  $\text{CH}_2$  pri celulozi ali nihanje vezi C-H pri metilnih in metilenskih skupinah lignina) (Vázquez in sod., 1997; Schwanninger in sod., 2004; Merela in Oven, 2009); nastanek traku pri 2339  $\text{cm}^{-1}$  je potencialno povezan z vezmi  $\text{C}=\text{O}$  ketenov (Fanning in Vannice, 1993; de Celis in sod., 2009); zmanjšana intenzivnost in izostanek traku pri 1350  $\text{cm}^{-1}$  povezanega z OH skupinami celuloze (Schwanninger in sod., 2004); spremembe traku pri 1242  $\text{cm}^{-1}$  (raztezanje vezi C-O v ligninu in ksilanu) in 1053  $\text{cm}^{-1}$  (raztezanje vezi C-O v celulozi in hemicelulozah) (Pandey in Pitman, 2003); izostanek traku pri 884  $\text{cm}^{-1}$ , ki ga pripisujemo glukomananom (Fackler in sod., 2010).

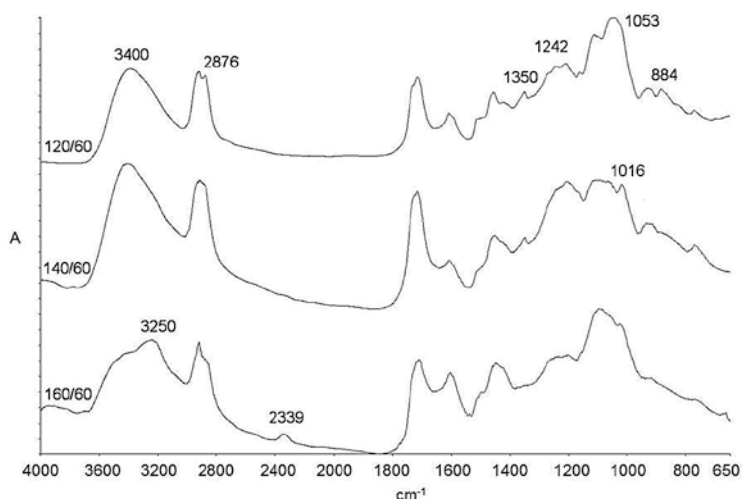
Do zelo podobnih oziroma skoraj identičnih sprememb je prišlo pri ugotavljanju vpliva  $T$  utrjevanja (slika 5). Tako pri podaljševanju  $t$  kot pri višanju  $T$  utrjevanja prihaja do cepljenja določenih vezi, ki v svoji osnovi izvirajo bodisi iz celuloze, lignina, hemiceluloz ali ostalih polisaharidov oziroma produktov njihove depolimerizacije med utekočinjanjem. Slednje se odraža v zmanjšani intenziteti ali izostanku trakov pri valovnih dolžinah 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 2867  $\text{cm}^{-1}$ , 1350  $\text{cm}^{-1}$ , 1242  $\text{cm}^{-1}$ , 1053  $\text{cm}^{-1}$  in 884  $\text{cm}^{-1}$ . Najzanimivejša sprememba, ki je bila opazna pri najdaljših  $t$  (60 min) oziroma najvišjih  $T$  utrjevanja (150 °C in 160 °C) je



**Slika 3. Različne oblike loma pri trganju pečatov (1 kohezijski lom pod furnirjem; 2 kombiniran kohezijski in adhezijski lom; 3 adhezijski lom)**



**Slika 4. Vpliv časa utrjevanja na kemijske spremembe površine premaza iz UL pri  $T$  150 °C**



**Slika 5. Vpliv temperature utrjevanja na kemijske spremembe površine premaza iz UL pri  $t$  60 min**

nastanek traku pri valovni dolžini 2339  $\text{cm}^{-1}$ . Pri visokih  $T$  in zaradi izredno nizke vrednosti pH uporabljenega UL (Ugovšek in Šernek, 2011) ter prisotnosti ŽK so omogočeni pogoji za karbonizacijo. Pri aktivnem temperaturnem delovanju nad 120 °C bi namreč ŽK povzročila dehidracijo celuloze, pri čemer bi prišlo do reakcije  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m \rightarrow m\text{H}_2\text{O} + n\text{C}$  (Kim in sod., 2001) oziroma karbonizacije. Trak pri podobni valovni dolžini so pri izdelavi aktivnega oglja iz lesnega prahu, obdelanega s fosforno kislino, zaznali de Celis in sod. (2009), prav tako sta o traku v okolici 2300  $\text{cm}^{-1}$  poročala Fanning in Vannice (1993). Karbonizacijo spoja, formiranega med lepljenjem lesa z utekočinjenim lesom, so zaznali tudi Ugovšek in sodelavci (2012).

#### 4. SKLEP

Utekočinjen les z nizko vsebnostjo topila se je izkazal kot uporabna alternativa za premaz za les. Mehanski testi so izkazali velik vpliv temperature in časa utrjevanja na lastnosti površin. Ugotovljeno je bilo, da je temperatura 120 °C prenizka za zadostno utrditev utekočinjenega lesa, medtem ko utrjevanje pri 160 °C povzroči prekomerno utrjenost in grobo površino. Prav tako se je čas utrjevanja 15 minut izkazal za neprimeren, po 60 minutnem utrjevanju pa so se na površini pojavili sivi madeži. Izmed proučevanih kombinacij se je kot optimalno izkazalo 30 minutno utrjevanje pri 140 °C.

Kemijska analiza utrjenih premazov iz utekočinjenega lesa je prav tako izkazala odvisnost od temperature in časa utrjevanja. Z višanjem temperature in daljšanjem časa utrjevanja je prihajalo do cepljenja določenih vezi, ki v svoji osnovi izvirajo bodisi iz celuloze, lignina, hemiceluloz ali ostalih polisaharidov, oziroma produktov njihove depolimerizacije med utekočinjanjem lesa. Pri najvišjih temperaturah in 60 minutnem utrjevanju je najverjetneje prišlo do delne karbonizacije premaza, na kar nakazujejo posneti FT-IR spektri.

#### ZAHVALA

Prispevek je nastal v okviru temeljnega raziskovalnega projekta J4-2177 »Razvoj okolju prijaznih lepil iz obnovljivih rastlinskih polimerov« in aplikativnega raziskovalnega projekta L4-2144 »Premazi iz utekočinjenega lesa« ter raziskovalnega programa P4-0015 »Les in lignocelulozni kompoziti«, ki jih financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS.

#### VIRI

1. Alma M.H., Shiraishi N. (1998) Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood. *European journal of wood products*, 56(4): 245-246
2. Budija F., Bradeško D., Kričej B., Tavzes Č., Sever Škapin A., Petrič, M. (2009a) Priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz utekočinjenega topolovega lesa. *Les*, 61(5): 274-281
3. Budija F., Tavzes Č., Zupančič-Kralj L., Petrič M. (2009b) Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. *Bioresource technology*, 100: 3316-3323
4. de Celis J.P., Villaverde M.S., Cukierman A.L., Amadeo N.E. (2009) Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene on activated carbons derived from a native wood as catalyst. *Latin American applied research*, 39: 165-171

5. **Doh G.H., Lee S.Y., Kang I.A., Kong Y.T. (2005)** Thermal behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC). *Composite structures*, 68(1): 103-108
6. **Fackler K., Stevanic J.S., Ters T., Hinterstoisser B., Schwanninger M., Salmén L. (2010)** Localisation and characterisation of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging microscopy. *Enzyme and microbial technology*, 47:257-267.
7. **Fanning P.E., Vannice M.A. (1993)** A drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*, 31(5): 721-730
8. **Kim D., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S. (2001)** High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. *Cellulose*, 8:29-33.
9. **Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. (2004)** Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *Journal of wood science*, 50: 407-414
10. **Kobayashi M., Hatano Y., Tomita B. (2001)** Viscoelastic Properties of Liquefied Wood/Epoxy Resin and its Bond Strength. *Holzfor-schung*, 55: 667-671
11. **Kunaver M., Medved S., Čuk N., Jasiukaityte E., Poljanšek I., Strnad T. (2010)** Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system. *Bioresource technology*, 101: 1361-1368
12. **Kurimoto Y., Takeda M., Doi S., Tamura Y., Ono H. (2001)** Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresource technology*, 77(1): 33-40
13. **Ma X.J., Zhao G.J. (2010)** Preparation of carbon fibers from liquefied wood. *Wood science and technology*, 44(1): 3-11
14. **Merela M., Oven P. (2009)** Spektroskopija FTIR mehansko poškodovanega lesa bukve in doba. *Les*, 61(5): 231-239
15. **Pandey K.K., Pitman A.J. (2003)** FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 52:151-160.
16. **Pavlič M., Kričej B., Tomažič M., Petrič M. (2003)** Kakovost površinskih sistemov pohištva slovenskih proizvajalcev. *Les*, 55(10): 322-327
17. **Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B. (2004)** Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational spectroscopy*, 36:23-40.
18. **Šernek M., Kariž M., Budija F., Petrič M., Ugovšek A. (2010)** The strength and durability of novel adhesives using liquefied wood. V: *Ecowood: abstracts book*. Porto: Universidade Fernando Pessoa, 2010, 25
19. **SIST EN 12720.** Pohištvo – Ocenjevanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam – Furniture – Assessment of surface resistance to cold liquids. 2009: 15 str.
20. **SIST EN ISO 1518.** Barve in laki – Preskus z razenjem (ISO 1518:1992) – Paints and varnishes – Scratch test (ISO 1518:1992). 2001: 10 str.
21. **SIST EN ISO 2813.** Barve in laki – Določevanje sijaja neefektnih premaznih sredstev pod koti 20°, 60° in 85° (ISO 2813:1994, vključno s tehničnim popravkom 1:1997) – Paints and varnishes – Determination of specular gloss of non metallic paint films at 20°, 60° and 85° (ISO 2813:1994, Including Technical Corrigendum 1:1997). 1999: 11 str.
22. **SIST EN ISO 4624.** Barve in laki – Merjenje oprijema z metodo odtrganja filma (Pull-off test) (ISO 4624:2002) – Paints and varnishes – Pull-off test for adhesion (ISO 4624:2002), 2004: 14 str.
23. **SIST ISO 4211-4.** Furniture – Test for surfaces – Part 4: Assessment of resistance to impact. 1995: 7 str.
24. **Ugovšek A., Kariž M., Šernek M. (2010)** Bonding of beech wood with an adhesive mixture made of liquefied wood and phenolic resin, V: Németh R. and Teischinger A. (ur), *Proceedings of the »Hardwood Science and Technology« - The 4<sup>th</sup> conference on hardwood research and utilisation in Europe*. Sopron, Hungary, 17-18 May 2010, 64-68
25. **Ugovšek A., Šernek M. (2011)** Vpliv vrednosti pH utekočinjenega lesa na trdnost in trajnost zlepljenih spojev. *Les*, 63(5): 232-237
26. **Ugovšek A., Šernek M. (2012)** Characterisation of the curing of liquefied wood by rheometry, DEA and DSC. *Poslano v objavo*
27. **Ugovšek A., Sever Škapin A., Humar M., Šernek M. (2012)** Microscopic analysis of the wood bond line using liquefied wood as adhesive. *Poslano v objavo*.
28. **Ugovšek A., Budija F., Kariž M., Šernek M. (2011)** The influence of solvent content in liquefied wood and of the addition of condensed tannin on bonding quality. *Drvena industrija*, 62(2): 87-95
29. **Vázquez B., Antorrena G., González J., Freire S. (1997)** FTIR, 1H and 13C NMR characterization of acetosolv-solubilized pine and eucalyptus lignins. *Holzfor-schung*, 51:158-166.
30. **Wei Y., Cheng F., Li H., Yu J. (2004)** Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood. *Journal of applied polymer science*, 92: 351-356
31. **Yamada T., Ono H. (1999)** Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource technology*, 70: 61-67
32. **Yao Y.G., Yoshioka M., Shiraishi N. (1995)** Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixtures of wood and starch. *Mokuzai Gakkaishi*, 41(7): 659-668